

⑥日本国特許庁(JP)

⑦特許出願公報

## ⑧公開特許公報(A) 平3-172749

⑨Int.Cl.  
G 01 N 27/12⑩既知記号  
B 9614-2G

⑪公開 平成3年(1991)7月26日

審査請求 水請求 機構項の数 2 (全4頁)

⑫発明の名称 ガスセンサ

⑬特 願 平1-311589

⑭出 願 平1(1989)11月30日

⑮発 明 者 小 知 和 真 一 神奈川県川崎市川崎区西辺新田1番1号 富士電機株式会社内

⑯出 願 人 富士電機株式会社 神奈川県川崎市川崎区西辺新田1番1号

⑰代 理 人 弁理士 山 口 雄

## 第 1 前 著

1)発明の名称 ガスセンサ

2)特許請求の範囲

3)発ガス層と放電層とを有し、

該ガス層は金属性化物半導体とそれに接触される貴金属触媒からなり、可燃性ガスと接触してその電気抵抗を減ずるものであり。

該層は多孔質セラミックスからなり、前記発ガス層を被覆するものであることを特徴とするガスセンサ。

4)発ガス層と放電層とを有し、

該ガス層は金属性化物半導体とそれに接触される貴金属触媒からなり、可燃性ガスと接触してその電気抵抗を減ずるものであり。

該層は多孔質セラミックスおよび発ガス層と同じ金属性化物半導体を含むことを特徴とするガスセンサ。

5)発明の詳細な説明

(実用上の利用分野)

この発明は可燃性ガス検知用のガスセンサに係

る。特にシリコーン蒸気による放電しないガスセンサに関する。

## (従来の技術)

従来電子基板を用いるガスセンサとしては、斜め螺旋型のガスセンサが知られている。第5回螺旋型のガスセンサを示す新設計である。螺旋型ガスセンサは絶縁性基板11の一端面に酸化スズのような発ガス層12が、また他の端面には発ガス層12を加熱するためのヒーター13が形成される。該ガス層12は一般に厚膜印刷技術により螺旋状に印刷後基板に焼き付ける。14,15は電極、16,17はリード線である。

酸化スズ、錆化鉄鉛等の金属性化物半導体からなる発ガス層は、大気中で300~500℃の温度に加熱されると粒子表面に大気中の酸素が活性化吸着して表面氧化するか、可燃性ガスが接触すると表面酸素と可燃性ガスとが反応して表面酸素が除去され放電層が減少する。このよう卒性質を利用して、酸化スズを用いたガスセンサはシリカガス、都市ガスなどのガス漏れ警報器に広く用いら

## 特開平3-172749 (2)

れる。

燃ガス層12には主に混合無機化物半導体に吸着された酸素と可燃性ガスとの反応速度を高めるためにはアルミニウムなどの重金属触媒が活用される。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながらこのような從属のガスセンサは複数の環境中で使用されると共に燃ガス層によっては、ガス濃度が徐々に低下することがわかった。燃焼したところの原因は主に酸素中のシリカーコンポジットが特に燃ガス層に化学吸着し、混合無機化物の活性を低下させるためであることがわかった。このようなシリカーコンポジットはジメチルシロキサンの低聚合物を主体とするもので、家庭タオルの質地またはガラスの固定に用いられるシリカーコーンパチ、シリカーコーンゴムなどが燃焼する過程で徐々に吸着ではあるが大気中に揮散される。

この発明は上述の点に鑑みてなされその目的はシリカーコンポジットが燃ガス層に吸着されないようにして燃焼低下がなく燃焼後に残れるダスセンサを提供することにある。

ふん園ガスやシリカーコンポジットガスセンサの熱電流値(300~500mA)で装置間に化学吸着される。

被覆層中の主金属無機化物半導体は燃ガス層と同一材料であるので燃ガス層との接着強度を有す。(実施例)

次にこの発明の実施例を簡潔に述べて説明する。(実施例1)

第1図はこの発明の実施例に係るガスセンサを示す断面図である。燃ガス層12は被覆層としてシリカーコンポジットである。

この燃ガス層12の表面に比表面積 $150\text{m}^2/\text{g}$ の活性アルミニウムを生成分とする被覆層21が約100nmの率で形成される。ここで燃ガス層12と被覆層21とは、わずれもシリカーコンポジット法によって形成されるが基板との密着性を高めたためかずれもシリカゲルを添加しさらに印刷可能なペースト状にするためエチルセルロース及びタルビトールを用いた。

これら2つの層は印刷後300℃で3時間焼成さ

(保護を解決するための手段)

上述の目的はこの発明の第1実施例における燃ガス層12と被覆層21とを有し、

燃ガス層は金属無機化物半導体とそれに複数含むた重金属触媒からなり、可燃性ガスと接触してその還元反応を経るものであり、

被覆層は多孔質セラミックからなり、初期燃ガス層を被覆することにより形成される。また本発明の第2実施例によれば、被覆層が多孔質セラミックおよび酸ガス触媒と同一の金属無機化物半導体を有したことにより形成される。

この被覆層21に用いられる多孔質セラミックとしては、比表面積が30~300m $^2/\text{g}$ の活性アルミニウムあるいは比表面積が100~600m $^2/\text{g}$ の活性シリカ等がは適切な成分の混合物が用いられる。

さらに被覆層には剪絶多孔質セラミックは、実質的に被覆層となる範囲で燃ガス層に用いられる主金属無機化物半導体を添加混和した混合液を用いることもできる。

(作用)

れる。このセンサのシリカーコンポジットガスに対する吸着性を加熱抑制するため、もとのガラス管デバイタの底にシリカーコーンパチを6.5mm取置し終へ容器内に通電放熱のセンサを5日間保持し最後のガス濃度を測定した。ガス濃度はガスセンサの空気中の活性アルミニウムと9.8%イソブタンダス中の活性アルミニウムである。

なお比較のため活性アルミニウムを被覆しない燃ガス層のみの純粋のセンサも同一条件でシリカーコンポジットガスにさらしガス濃度を測定した。

第2図はシリカーコンポジットによる前後のセンサのガス濃度を示す結果である。純粧器の長い距離のガスセンサ(特性線32)はシリカーコンポジットガスによりガス濃度が大幅に減少するに対し、活性アルミニウム被覆層を有する本発明のセンサ(特性線31)では、シリカーコンポジットガスにさらされてもガス濃度の低下が極めてわずかである。

(実施例2)

活性アルミニウムに加えて比表面積が400m $^2/\text{g}$ の活性シリカを用いて被覆層を形成したセンサおよび

## 特願平3-172749 (3)

活性アルミニウムと活性シリカとの重量比で1:1を混合して被覆層を形成したサンサとを作製した。

なお、スクリーン印刷器のインクは実施例1と同じ様にして作製した。シリコーン樹脂に対する安定性を実施例1と同様にして評価した結果を第5図に示す。活性シリカを用いるサンサ(特許第41)、活性アルミニウムと活性シリカを混合して用いるサンサ(特許第42)とともにシリコーン樹脂に対する安定性が優れていることがわかる。

## (実施例3)

被覆層として感光樹脂に用いたのと同様の酸化スズと、実施例1に用いた活性アルミニウムとを重量比で1:1に混合した粉末を用いて被覆層を形成した。

この混合粉末では被覆層は実質的に活性アルミニウムと酸化スズの複合体であり、可燃性ガスの有無によって被覆層は変化しない。

ここで被覆層に酸化スズを添加すると次の2つの効果が得られる。第1は被覆層に感光樹脂と同様の酸化スズが混合されているため、被覆層と感

ガス層との界面の親水性が増し付着強度が高くなる。第2に酸化スズと同時にシリカバインダーを加えるときは、被覆層が嵩むるので被覆層自身の機械的強度が高まる。シリコーン樹脂に対する安定性を第5図に示す。第5図は実施例1、2、3の各サンサの長期安定性を原来のサンサの長期安定性と対比して示す線図である。特性値61、62、63、64、65はそれぞれ後者のサンサ。活性アルミニウムを用いるサンサ、活性シリカを用いるサンサ、活性アルミニウムと活性シリカの混合物を用いるサンサ、活性アルミニウムと酸化スズの混合物を用いるサンサの特性に対応する。この実験は、荷物実験の浴槽内のガスセンサを通常状態で設置することによって行われた。実施例1、2、3の各サンサは張継縫然に優れることがわかる。

## (発明の効果)

この発明によれば感光スズと被覆層とを有し、感光スズは金属性化合物半導体とそれを包絡された金属性化合物からなり、可燃性ガスと接触してその燃焼抵抗を減ずるものである。

年数依存性と対比して示す線図、第5図は原来のガスセンサを示す線図である。

12: 感光スズ層、21: 被覆層。

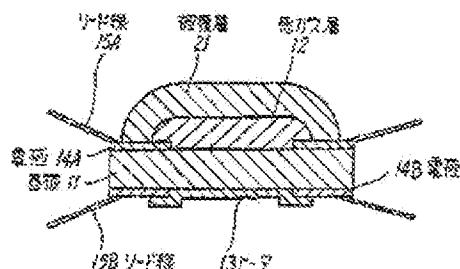
八木山 由一  
（印）

被覆層は多孔質セラミック層からなり、感光樹脂層を被覆するものであるので、シリコーン樹脂は被覆層において化学吸着され、感光樹脂の揮发性活性物質の吸着がなくなり、長期信頼性に優れるガスセンサが得られる。また、被覆層が多孔質セラミックおよび感光樹脂を同一の金属酸化物半導体を用ひて金属酸化物半導体を分して、被覆層と感光樹脂との接着強度が高まり、信頼性に優れるガスセンサが得られる。

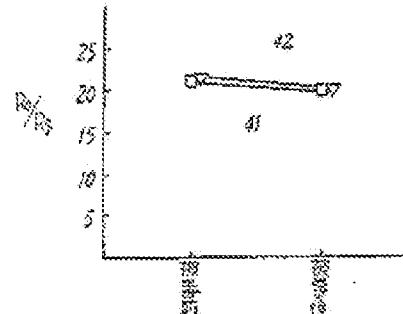
## 4. 施用の簡単な説明

第1図はこの発明の実施例に係るガスセンサを示す断面図、第2図はこの発明の実施例に係るガスセンサの被覆部を原来のサンサの被覆特性と対比して示す線図、第3図はこの発明の異なる実施例に係るガスセンサの被覆特性表示する線図、第4図はこの発明のさらに異なる実施例に係るガスセンサの被覆特性を示す線図、第5図はこの発明の実施例、この発明の異なる実施例、この発明のさらに異なる実施例に係るガスセンサに由来する被覆半導体特性を原来のガスセンサの被覆

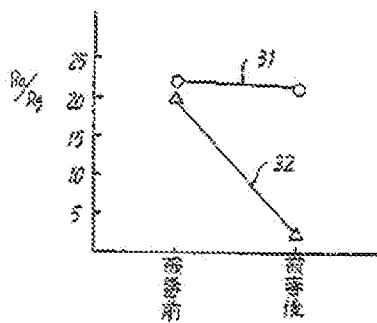
特開平3-172749 (4)



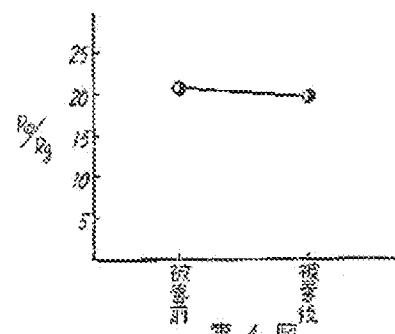
第一圖



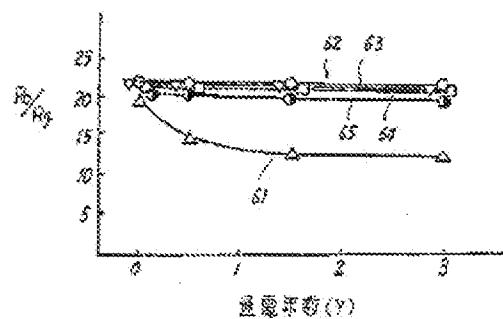
第三圖



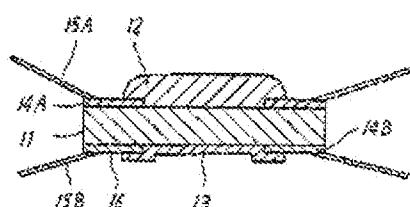
第二圖



第四圖



第五圖



第六圖

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-172749  
(43)Date of publication of application : 26.07.1991

(S)Int.Cl.

G01N 27/12

(21) Application number : 01-311869

(71)Applicant: FUJI ELECTRIC CO LTD

(22) Date of filing : 30.11.1989

(72)Inventor : OCHIWA SHINICHI

(S4) GAS SENSOR

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a sensor with high reliability whose sensitivity is not lowered by covering a gas sensitive layer consisting of a metallic oxide semiconductor and a noble metal catalyst carried by the metallic oxide semiconductor with a covering layer consisting of porous ceramic.

**CONSTITUTION:** The sensor has the gas sensitive layer 12 and the covering layer 21. The layer 12 consists of the metallic oxide semiconductor and the noble metal catalyzer carried by the metallic oxide semiconductor and reduces the electric resistance when it contacts with the combustible gas. Besides, the layer 21 consists of the porous ceramic and the layer 12 is covered with it. Activated alumina whose specific surface area is to the extent of 30 - 300m<sup>2</sup>/g, activated silica whose specific surface area is to the extent of 100 - 600m<sup>2</sup>/g or the mixture of such two components is used as the porous ceramic which is used for the layer 21. Besides, a mixing layer obtained by adding and mixing an (n) type metallic oxide semiconductor used for the gas sensitive layer such an extent that it substantially becomes an insulating body in the porous ceramic is also used for the layer 21.

